Ueber

α-Hydroxylaminisobuttersäure

und

Bromimidokohlensäureaether.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

Franz Bial

gepr. Chemiker aus Breslau.

Uster-Zürich.
Druck von A. Gull (vorm. A. Diggelmann).
1895.

Ueber

α-Hydroxylaminisobuttersäure

und

Bromimidokohlensäureaether.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

Franz Bial

gepr. Chemiker aus Breslau.

Uster-Zürich.
Druck von A. Gull (vorm. A. Diggelmann).
1895.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0193

An dieser Stelle sei es mir vergönnt, meinem verehrten Lehrer

Herrn

Prof. Dr. A. Werner

für seine gütige Unterstützung, welche er mir bei vorliegender Arbeit zu Teil werden liess, meinen besten Dank auszusprechen.

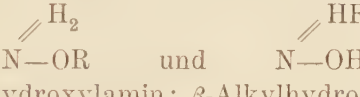
Ueber

α-Hydroxylaminisobuttersäure.

Unter Hydroxylaminfettsäuren sind Verbindungen zu verstehen, in denen ein Wasserstoffatom einer Fettsäure durch den Hydroxylaminrest ersetzt ist.

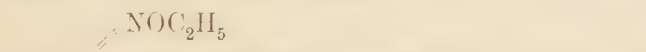
Da jedoch im Hydroxylamin die 3 Wasserstoffatome nicht gleichwertig sondern zweierlei Art sind, so müssen sich zwei Reihen isomerer Verbindungen ableiten, wie folgende Formulierung zeigt:

Die isomeren Alkylderivate des Hydroxylamins

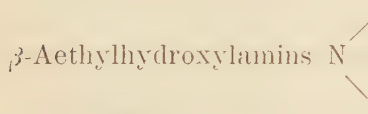


α-Alkylhydroxylamin; β-Alkylhydroxylamin sind zum Teil schon seit längerer Zeit bekannt.

Das freie α-Aethylhydroxylamin $N{=}OC_2H_5$ stellte zuerst GÜRKE[1]) dar durch Spaltung des Aethylbenzhydroxamsäureesters mittelst Salzsäure:



Durch Behandeln des salzsauren Salzes mit Kali erhielt er den freien Aether. — Das salzsaure Salz des



β-Aethylhydroxylamins stellten. BEHREND

[1]) Ann. 205. 275

und LEUCHS[1]) dar durch Spaltung von α-Benzyläthyl hydroxylamin mittelst Salzsäure:

$$\begin{array}{l} \diagup H \\ N - C_2H_5 \\ \diagdown OC_7H_7 \end{array} + HCl(H_2O) = \begin{array}{l} \diagup H \\ N - C_2H_5 \\ \diagdown OH \end{array} . HCl + C_6H_5CH_2OH.$$

Auch die analogen Methylverbindungen wurden dargestellt. So erhielt DITTRICH[2]) das salzsaure β-Methylhydroxylamin durch Spaltung des Methyläthers des β-Benzaldoxims mit Hilfe von Salzsäure:

$$C_6H_5CH\begin{array}{l} \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array}NCH_3 + H_2O = \begin{array}{l} \diagup H \\ N - CH_3 \\ \diagdown OH \end{array} . HCl + C_6H_5CHO$$

Auf einem anderen Wege, nämlich durch Reduction des Nitromethans erhielten auch HOFFMANN und MEYER[3]) das β-Methylhydroxylamin:

$$CH_3NO_2 + 2H_2 = \begin{array}{l} \diagup H \\ N - CH_3 \\ \diagdown OH \end{array} + H_2O$$

Auf einem dritten Wege gelangte KJELLIN[4]) zu den β-Alkylhydroxylaminen und zwar benutzte genannter Forscher die von BECKMANN[5]) entdeckte Einwirkung von aromatischen Synaldoximen auf Alkyljodid und Natriumalkoholat

$$2C_6H_4(NO_2)\underset{\underset{N-OH}{/\!/}}{C}-H + C_2H_5ONa + C_2H_5J = NaJ + C_6H_4(NO_2)\underset{\underset{N-OR}{/\!/}}{CH}$$

(Sauerstoffäther)

$$+ C_6H_4(NO_2)\text{-}\begin{array}{l} CH \\ \diagdown \\ \quad O \\ \diagup \\ N-R \end{array}$$

(Stickstoffäther).

[1]) Ann. 181. 239

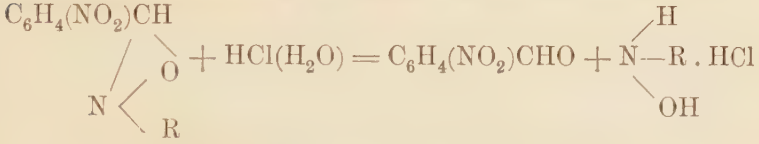
[2]) Ber XXIII. 3598.

[3]) Ber. XXIV. 3531.

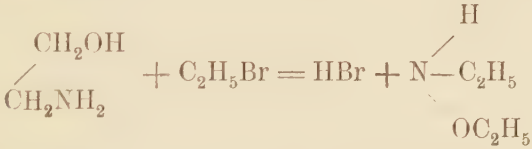
[4]) Ber. XXVI. 2377.

[5]) Ber. XXII. 429. 1581.

Durch Destillation wird nun der Sauerstoffäther entfernt und aus dem Stickstoffäther durch Erhitzen mit conc. Salzsäure das β-Alkylhydroxylamin gewonnen.

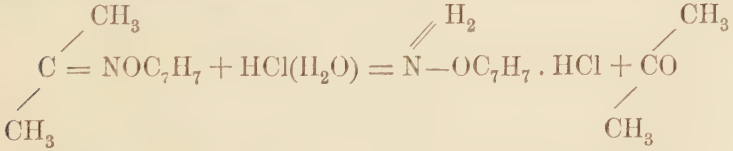


Auch Dialkylverbindungen des Hydroxylamins wurden dargestellt und zwar gelangte Lossen [1]) zu einem Diaethylhydroxylamin durch Einwirkung von Bromaethyl auf Aethoxylamin:



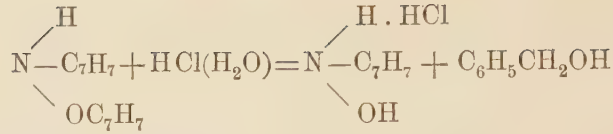
Aber nicht nur auf die fetten Alkylderivate des Hydroxylamins erstreckten sich die Forschungen, sondern gerade durch die Darstellungen und Untersuchungen vieler Hydroxylaminderivate mit aromatischem Radical wurde die Kenntniss von der Isomerie dieser Körperklasse sehr gefördert.

Schon Janny [2]) gelangte zu dem salzsaurem Salz des α-Benzylhydroxylamins durch Spaltung des Benzylacetoxims mittelst Salzsäure:

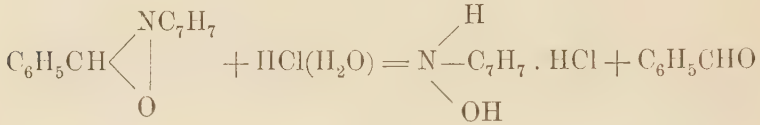


Das salzsaure Salz des β-Benzylhydroxylamins erhielten zuerst Behrend und Leuchs [3]) durch Spaltung des α-Dybenzyldroxylamins mittelst Salzsäure.

[1]) Ann. 252. 230.
[2]) Ber. XVI. 175.
[3]) Ber. XXII. 384. 613.



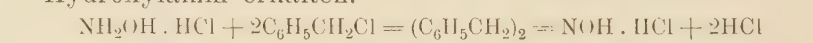
Fast zu derselben Zeit gelangte auch BECKMANN [1]) zu dieser Verbindung durch Spaltung des Benzyl-β-Benzaldoxims mittelst Salzsäure.



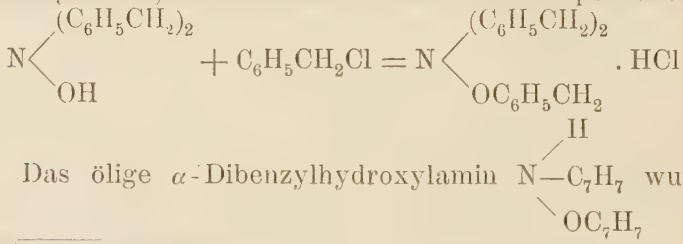
Demselben Forscher gelang es auch, das freie α-Benzylhydroxylamin [2]) darzustellen.

Verbindungen des Hydroxylamins mit mehreren aromatischen Radicalen sind in grosser Anzahl dargestellt und gut untersucht worden; auch zu Derivaten des Hydroxylamins mit drei aromatischen Radicalen gelangte man und man blieb dabei nicht stehen, sondern stellte auch fett-aromatische Hydroxylaminderivate dar.

Das feste β-Dibenzylhydroxylamin wurde zuerst von SCHRAMM [3]) durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Hydroxylamin erhalten.



WALDER [4]) führte diese Arbeiten weiter aus und gelangte durch Einwirkung von β-Dibenzylhydroxylamin auf Benzylchlorid zu dem salzsaurem Salz des Tribenzylhydroxylamins, aus welchem er den freien Körper erhielt.



Das ölige α-Dibenzylhydroxylamin wurde

[1]) Ber. XXII. 429.
[2]) Ber. XXII. 516.
[3]) Ber. XVI. 2184.
[4]) Ber. XIX. 1626.

von Behrend und Leuchs[1]) aufgefunden. Diese Forscher erhielten dasselbe durch Einwirkung von Benzylchlorid auf α-Benzylhydroxylamin. Diese Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_4CH_2Cl + NH_2OC_7H_7 = NHC_7H_7OC_7H_7 . HCl$$

Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf das α-Monobenzylhydroxylamin gelangten oben genannte Forscher auch zu einem Tribenzylhydroxylamin:

$$N{-}OC_7H_7 + 2C_6H_5CH_2Cl = N{-}OC_7H_7$$

(mit H_2 und $(C_7H_7)_2$ an N)

Fett-aromatische Hydroxylaminderivate sind in grosser Anzahl dargestellt worden. Behandelt man α-Benzylhydroxylamin mit Bromaethyl, so erhält man nach den Untersuchungen von Behrend und Leuchs[3]) α-Benzyl-β-aethylhydroxylamin $N(H)(C_2H_5)(OC_7H_7)$.

Auch durch substituierte aromatische Reste wurden die Hydroxylaminwasserstoffe ersetzt, so z. B. durch den Nitro- und Dinitrobenzylrest. Behrend und Leuchs[4]) erhielten das β-Benzyl-α-p. nitrobenzylhydroxylamin $N(H)(C_7H_7)(OC_7H_6NO_2)$ sowohl durch Kochen des β-Benzylhydroxylamins mit p. Nitrobenzylchlorid

$$N(H)(C_7H_7)(OH) + C_6H_4NO_2CH_2Cl = N(H)(C_7H_7)(OCH_2 . C_6H_4NO_2) + HCl$$

als auch durch Behandeln des β-p.-Nitrobenzylhydroxylamins mit Benzylchlorid.

[1]) Ber. XXII. 385.
[2]) Ber. XXII. 913.
[3]) Ber. XXIII. 403 c.
[4]) Ber. XXIII. 403 c.

Genannte Forscher stellten auch das α-Benzyl-β-p.-nitrobenzylhydroxylamin $\begin{matrix} & H \\ N & \diagup CH_2—C_6H_4(NO_2) \\ & \diagdown OC_7H_7 \end{matrix}$ aus α-Benzylhydroxylamin und p. Nitrobenzylchlorid dar.[1])

BEHREND und KÖNIG[2]) erhielten durch Behandeln des β-Benzylhydroxylamins mit salpetriger Säure eine Verbindung, in welcher ein β-Wasserstoff des Hydroxylamins durch die Nitrosogruppe ersetzt ist, also ein Nitroso-β-Benzylhydroxylamin: $C_7H_7—\overset{NO}{\overset{\diagdown}{N}}—OH$

Aromatische Hydroxylamine wurden von BAMBERGER[3]) durch Reduction des Nitrobenzols in neutraler Lösung mit Hilfe von Zinkstaub und Wasser gewonnen.

$$C_6H_5NO_2 + 2H_2 = C_6H_5 . \overset{H}{\overset{\diagup}{N}}—OH + H_2O$$

WOHL[4]) hatte schon früher β-Phenylhydroxylamin auf die gleiche Weise dargestellt.

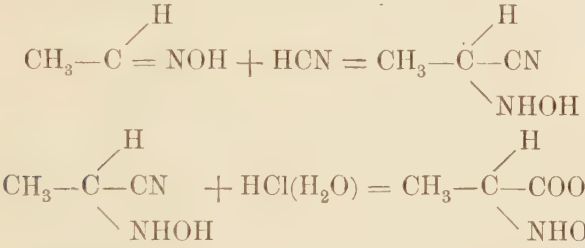
Wie aus obiger Zusammenstellung hervorgeht, waren also schon längere Zeit Alkylhydroxylamine bekannt; Verbindungen jedoch, wo der Hydroxylwasserstoff des Hydroxylamins durch einen Säurerest ersetzt ist, wurden zuerst von WERNER[5]) dargestellt. Diese Verbindungen existiren analog wie die Alkylderivate in 2 isomeren Formen.

Das salzsaure Salz der α-Hydroxylaminessigsäure stellte WERNER (s. o.) durch Spaltung aus Aethylbenzhydroximessigsäure dar, welch letztere Verbindung durch verschiedene Zwischenprodukte hindurch aus Benzenylamidoxim und Chloressigäther erhalten werden konnte.

[1]) Ber. XXIII. 403 c.
[2]) Ber. XXIV. 449 c.
[3]) Ber. XXVII. 1348; 1548
[4]) Ber. XXVII. 1334.
[5]) Ber. XXVI. 5; 1568

(Ueber die nähere Beschreibung dieser Darstellung verweise ich auf den theoretischen Teil von SONNENFELD'S Dissertation.)

β-Hydroxylaminfettsäuren darzustellen gelang von MILLER und PLÖCHL [1]), indem sie an Acetaldoxim Blausäure anlagerten und das so entstehende Nitril mittelst Salzsäure verseiften.



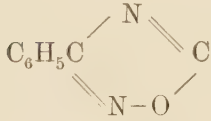
Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, auf einem dem zur Darstellung der Hydroxylaminessigsäure eingeschlagenem analogen Wege zur Hydroxylaminisobuttersäure zu gelangen.

[1]) Ber. XXVI. 1545.

Als Ausgangsprodukt meiner Arbeit diente Benzenylamidoxim.

Benzenylamidoxim $C_6H^5—C(=N—H_2)—NOH$

Dasselbe wird im Grossen und Ganzen nach der Methode von THIEMANN und KRÜGER[1]) dargestellt. Bei der Ausführung werden einige Abänderungen eingeführt, welche vorteilhaft auf die Ausbeute wirken. So wird zuerst das Benzonitril mit der Sodalösung vermischt, darauf Alkohol bis zur vollständigen Lösung hinzugesetzt und dieselbe mit der wässrigen Lösung des salzsauren Hydroxylamins zusammengebracht. Die hellrote klare Flüssigkeit wird cr. 18—20 Stunden gekocht. Auch hier entsteht als Nebenprodukt Dibenzenylazoxim



$$C_6H_5C\begin{matrix} \diagup N \diagdown \\ \diagdown N-O \diagup \end{matrix}C—C_6H_5,$$

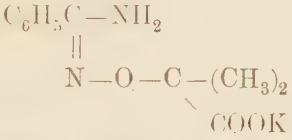
welches schon von SONNENFELD bemerkt und beschrieben worden ist (s. d.). Es ist vorteilhaft, einen Ueberschuss von Soda anzuwenden, da sich dadurch die Ausbeute bedeutend vergrössert. Nach Beendigung der Reaktion wird vom Dibenzenylazoxim abfiltriert und das Filtrat durch Abdampfen vom Alkohol befreit. Das dabei sich abscheidende hellgelbe Oel erstarrt bald und ist fast reines Benzenylamidoxim. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wird es in vollkommen reinem Zustande erhalten. Die wässrige Lösung enthält noch Benzenylamidoxim, welches durch Eindampfen und

[1]) Ber. XVII. 128; 1685.

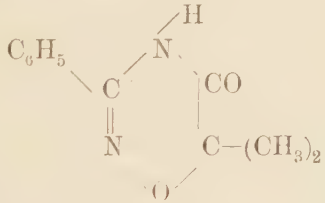
aus den Sodarückständen durch Extrahieren mit Benzol gewonnen wird. Im Durchschnitt erhält man auf diese Weise 155 g. reines Ausgangsprodukt bei Anwendung von 200 g. Benzonitril.

Einwirkung von α-Bromisobutteräureaethylaether auf Benzenylamidoxim.

Ein Molekül Benzenylamidoxim wird mit 1 Molekül α-Bromisobuttersäureaethyläther und 2 Molekülen Kali in alkoholischer Lösung 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich bei Gegenwart von wenig Wasser Bromkali abscheidet. Nach Beendigung der Reaction wird der Alkohol abdestilliert. In dem zurückbleibenden Reactionsprodukt befindet sich Benzenylamidoximisobuttersaures Kali

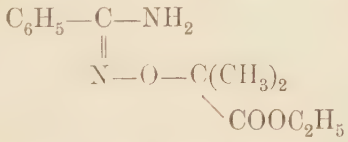


Benzenylamidoximisobuttersäureesoanhydrid



und

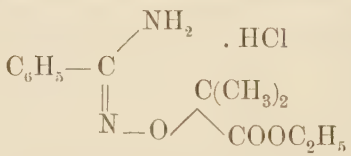
Benzenylamidoximisobuttersäureaethylaether



Zur Entfernung des Kaliumsalzes und des Esoanhydrids schüttelt man mit verd. Natronlauge. Dabei geht

der grösste Teil der Masse in Lösung. Den kleineren Teil, welcher ungelöst zurück bleibt, trennt man im Scheidetrichter. Um den im ungelösten Teil vorhandenen Amidoäther zu isoliren, wird mit Salzsäure geschüttelt. Dabei geht der grösste Teil in Lösung, während eine kleine Menge eines festen, weissen Körpers zurückbleibt, welcher sich als Dibenzenylazoxim herausstellt. Derselbe wird abfiltriert, das Filtrat einigemal ausgeäthert und der freie Amidoäther mit Sodalösung als ein hellgelbes Oel ausgefällt. Dasselbe wird in Aether aufgenommen, dieser gut getrocknet und verdunsten gelassen. Dabei bleibt der freie Amidoäther als hellgelbes, dickflüssiges Oel zurück, welches auch nach längerem Stehen im Vacuum keine feste Consistenz annimmt (vielleicht wird dies auf noch vorhandene Unreinigkeiten zurückzuführen sein). Um nun eine reine Verbindung zu erhalten, muss man zunächst reines salzsaures Salz darstellen.

Salzsaurer Benzenylamidoximisobuttersäureaethylaether.



Zu dieser Verbindung gelangt man, wenn man den nach obigem Verfahren erhaltenen öligen Amidoäther vorsichtig und tropfenweise mit wenig conc. Salzsäure versetzt. Beim Reiben mit einem Glasstab erstarrt die ganze Masse augenblicklich zu einem festen, weissen Körper. Derselbe kann nur durch Umkrystallisieren aus Eisessig in guten Krystallen erhalten werden und bildet dann weisse, rhombische Tafeln vom Schmp. 150—154°. Folgende Analyse beweist, dass der erhaltene Körper in der Tat das salzsaure Salz des Benzenylamidoximisobuttersäureaethylaethers ist:

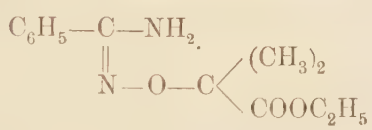
Analyse.

Angew. Substanz: 0,0815 g. Dieselbe gab bei 20° C. unter 727 mm. Druck 7,5 cm.³ Stickstoff. Daraus:

Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{19}N_2O_2Cl$
N. 10 %	9,7 %

Das Salz ist in gewöhnlichem Alkohol leicht, in Benzol und Ligroin unlöslich.

Benzenylamidoximisobuttersäureaethylaether.



Derselbe wird aus dem salzsauren Salz folgendermassen erhalten:

Eine bestimmte Menge des reinen Salzes wird mit der aequivalenten Menge Kalilauge erwärmt und das Reactionsproduct mehrmals ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird getrocknet und verdunsten gelassen. Dabei bleibt ein helles Oel zurück, welches nach kurzer Zeit unter dem Vacuum zu einer festen, weissen Masse erstarrt. Da es jedoch unmöglich ist, den Körper durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Aether in guten Krystallen zu erhalten, so wird er durch öfteres Absaugen mit sehr wenig Alkohol gereinigt und auf diese Weise ein bei 37—38° schmelzender weisser Körper erhalten. Folgende Analyse erweist den Körper als den vermuteten Benzenylamidoximisobuttersäureaether:

Analyse.

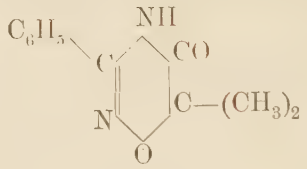
0,09739 g. Substanz gaben bei 20° C. unter 727 mm. Druck 10,1 ccm. Stickstoff. Daraus

Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{28}N_2O_3$
N. 11,3 %	11,2 %

Der Körper ist in Aether und Benzol leicht, in Alkohol weniger leicht löslich, unlöslich in Ligroin.

Sowohl die Ausbeute an dem salzsauren Salz des Amidoaethers als auch die des Amidoaethers selbst ist sehr gering.

Benzenylamidoximisobuttersäureesoanhydrid.



Dieser Körper bildet das Hauptprodukt der Einwirkung von Benzenylamidoxim auf α-Bromisobuttersäureaether. Er befindet sich, wie schon erwähnt, in der alkalischen Lösung neben dem Benzenylamidoximisobuttersauren Kali. Zur Isolirung des Anhydrids wird die alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt. Dabei entsteht starke Trübung und bei kräftigem Schütteln der Flüssigkeit fällt in ziemlich erheblichen Mengen ein weisser krystallinischer Körper aus. Derselbe wird von der Flüssigkeit (Mutterlauge A) abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung bildet dann einen prachtvoll krystallisierenden Körper in Centimeter grossen Tafeln. Er besitzt den Schmp. 112°. Folgende Analyse zeigt, dass wir es hier in der Tat mit dem Benzenylamidoximisobuttersäureesoanhydrid zu tun haben.

Analyse.

1) 0,1056 g. Substanz ergaben 0,0580 g. Wasser und 0,2500 g. Kohlensäure.

2) 0,1535 g. ergaben bei 21° C. unter 712 mm. Druck 20,1 cm.³ Stickstoff.

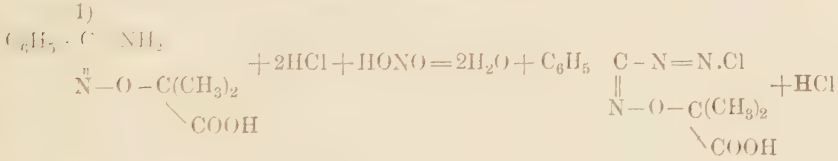
Daraus ergiebt sich:

Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O_2$
C. 64,57 %	64,70 %
H. 5,99 %	5,88 %
N. 13,91 %	13,72 %

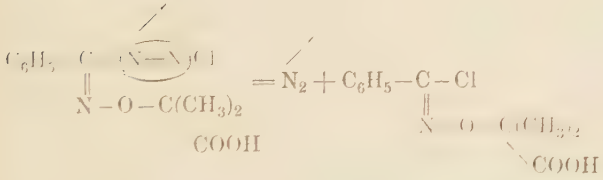
Die Verbindung ist sowohl in Wasser als auch in Ligroin unlöslich, jedoch leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

In der alkalischen Lösung befindet sich neben dem Anhydrid noch Benzenylamidoximisobuttersaures Kali. Da dasselbe jedoch daraus nicht rein erhalten werden konnte, so wurde es in Benzenylchloroximisobuttersäure $C_6H_5—C(Cl)=N—O—C(CH_3)_2—COOH$ verwandelt. Zu diesem Zweck wird die Mutterlauge mehrmals ausgeäthert, darauf durch einen Ueberschuss von Salzsäure sauer gemacht und diese saure Lösung bei gewöhnlicher Temperatur diazotiert. Dabei spaltet das entstehende Diazoproduct den Stickstoff ab unter Bildung des Chlorkörpers.

1)



2)



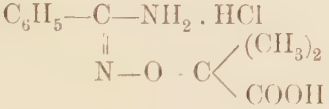
Der auf diese Weise entstehende Chlorkörper ist jedoch nicht fest zu erhalten, sondern bildet stets ein dunkles Oel. Deshalb wird derselbe, wie später beschrieben werden wird, auf einem anderen Wege dargestellt und sollen dort die Eigenschaften der reinen Verbindung beschrieben werden.

Ich versuchte nun durch Aufspaltung des Esoanhydridringes zur Amidosäure zu gelangen. Dies gelang nach derselben Methode, nach der auch SONNENFELD diese ähnlichen Uebergänge durchgeführt hat.

Spaltung des Benzenylamidoximisobuttersäureesoanhydrids.

Zur Spaltung des Anhydrids werden cr. 4 g. desselben mit conc. Salzsäure ungefähr 5 Stunden im geschlossenen Rohr auf 120—130° erhitzt. (Ein längeres Erhitzen auf höhere Temperatur ist nicht statthaft, da sonst sehr leicht vollständige Spaltung unter Abscheidung von Benzoesäure erfolgt. Dabei tritt je nach der Menge der angewandten Salzsäure entweder vollständige Lösung der Substanz ein oder es setzt sich eine krystallisierende Verbindung an den Wänden des Gefässes ab. Nach dem Oeffnen des Rohres wird der Inhalt mit Wasser herausgespült, wobei das unverändert gebliebene Anhydrid sofort in fester Form herausfällt und von der salzsauren Lösung abfiltriert wird. Zur Entfernung etwa noch vorhandenen Anhydrids wird das Filtrat mehrmals ausgeäthert; die salzsaure Flüssigkeit wird zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft, wobei sich stets noch etwas Anhydrid ausscheidet, welches abfiltriert wird. Da die Ausscheidung des Anhydrids bei weiterem Eindampfen immer von Neuem stattfindet (was auch SONNENFELD bemerkte), so lässt man die salzsaure Lösung langsam im Vacuum verdunsten. (Die Abscheidung von Esoanhydrid ist wahrscheinlich dadurch bedingt, dass unter dem Einfluss der Wärme die Amidosäure unter Wasserabspaltung teilweise in Esoanhydrid übergeht. Mit dieser Auffassung stimmt auch eine andere Tatsache überein, welche später erwähnt werden wird.)

Salzsaure Benzenylamidoximisobuttersäure.



Aus der im Vacuum stehenden Flüssigkeit scheiden sich nach einiger Zeit farblose, scharfkantige, prismatische Krystalle von schönem Glanz ab, welche aus der Flüssigkeit entfernt, getrocknet und aus kaltem Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 182—185° zeigen. Folgende Analysen dieses Körpers ergeben, dass derselbe in der Tat die vermutete salzsaure Benzenylamidoximisobuttersäure ist:

Analyse.

1) 0,0940 g. Substanz gaben 0,1750 g. Kohlensäure und 0,0487 g. Wasser.

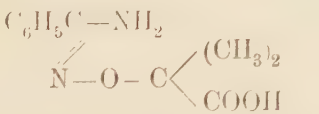
2) 0,1058 g. Substanz gaben bei 20° C. unter 727 mm. Druck 10,7 cm.³ Stickstoff.

3) 0,1070 g. Substanz gaben bei 21° C. unter 727 mm. Druck 10,6 cm.³ Stickstoff.

	Gefunden			Berechnet für $C_{11}H_{15}N_2O_3Cl$
	I.	II.	III.	
C.	50,77 %			51,06 %
H.	5,76 %			5,80 %
N.	—,—	10,9 %	10,7 %	10,84 %

Der Körper ist in Wasser äusserst leicht löslich, ebenso in Alkohol, jedoch unlöslich in Aether.

Benzenylamidoximisobuttersäure.



Dieselbe wird aus ihrem Aether gewonnen. Man geht von dem salzsauren Benzenylamidoximisobutter-

säureäther aus und stellt aus demselben nach der früher erwähnten Methode mit Hilfe von Kali den freien Amidoaether dar. Derselbe wird mit der aequivalenten Menge alkoholischen Kali versetzt. Dabei geht der Amidoäther in Lösung. Um die Einwirkung vollständig vor sich gehen zu lassen, lässt man die Lösung einige Zeit stehen und versetzt sie alsdann vorsichtig und tropfenweise mit ganz verdünnter Salzsäure. Dabei fällt ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus; derselbe wird abgesaugt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält ihn so in feinen, fächerförmigen Nadeln vom Schmp. 111 – 112°. Zur genauen Identifizierung dieses Körpers dient folgende Analyse.

Analyse:

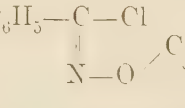
0,1025 g. Substanz gaben 0,2231 g. Kohlensäure und 0,0583 g. Wasser.

Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O_3$
C. 59,35 %	59,46 %
H. 6,32 %	6,31 %

Es zeigt sich also, dass der Körper die freie Benzenylamidoximisobuttersäure ist. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger leicht in Benzol und unlöslich in Ligroin.

Es ist eigentümlich, dass der Schmelzpunkt der Benzenylamidoximisobuttersäure mit dem des Anhydrids zusammenfällt. Das scheint darauf hinzuweisen, dass vor dem Schmelzpunkt eine Anhydrisierung stattfindet. Diese Anomalie ist jedoch nicht weiter untersucht worden.

Benzenylchloroximisobuttersäure.



Es wurde früher erwähnt, dass es nicht gelingt, diese Verbindung aus der alkalischen Lösung des Anhydrids

rein zu erhalten. Dies ist jedoch möglich, wenn man die salzsaure Lösung der salzsauren Benzenylamidoximisobuttersäure so wie sie durch die Spaltung erhalten wird, mittelst Natriumnitrit diazotiert. Es ist hierbei notwendig, von absolut reiner Substanz auszugehen, da im anderen Falle nicht nur die Ausbeute sehr gering ausfällt, sondern auch das erhaltene Product sehr unrein und oft ölig ist. Die Diazotierung wird bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen und es ist von Vorteil, die zu diazotierende Lösung stark zu verdünnen. Nach kurzem Diazotieren scheidet sich der Chlorkörper als feste, weisse, fast reine Masse an der Oberfläche ab Lässt man nach dem Eintragen der ganzen Nitritlösung noch einige Zeit stehen, so findet noch starke Abscheidung des Reaclionsproductes statt. Es ist jedoch dienlich, den Chlorkörper in der Flüssigkeit nicht zu lange verweilen zu lassen, da sich nach einiger Zeit (cr. 3 Std.) auch Benzoesäure abscheidet, die alsdann von dem Chlorkörper nicht getrennt werden kann. Der entstandene Körper wird durch Ausfällen seiner Eisessiglösung mittelst Wasser gereinigt und krystallisiert alsdann in weissen, sehr leichten Blättchen vom Schmelzpunkt 81°.

Folgende Analyse ergiebt, dass der gefundene Körper in der Tat die gesuchte Benzenylchloroximisobuttersäure ist.

Analyse.

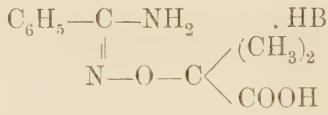
1) 0,0855 g. Substanz gaben 0,1709 Kohlensäure und 0,0383 g. Wasser.

2) 0,1062 g. Substanz gaben bei 21° C. und 227 mm. Druck 5,7 cm.³ Stickstoff.

Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{12}NO_3Cl$
C.	54,51 %	54,65 %
H.	4,98 %	4,96 %
N.	5,80 %	5,79 %

Die Benzenylchloroximisobuttersäure ist äusserst leicht löslich in Eisessig, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in heissem Wasser.

Bromwasserstoffsaure Benzenylamidoximisobuttersäure.



Dieselbe wird auf ganz ähnliche Art wie das entsprechende salzsaure Salz dargestellt. Es werden cr. 5 g. des Esoanhydrids im geschlossenen Rohr cr. 4 Stunden mit conc. wässriger Bromwasserstoffsäure auf 100—110° erhitzt. Auch hier ist längeres Erhitzen auf höhere Temperatur wegen der leichten Spaltung in Benzoesäure zu vermeiden. Nach dem Oeffnen des Rohres wird der Inhalt mit Wasser herausgespült, von unverändertem Anhydrid abfiltriert und das Filtrat im Vacuum verdunsten gelassen. Dabei scheiden sich grosse, weisse, rhombische Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus kaltem Wasser den Schmelzpunkt 170—180° zeigen. Folgende Analyse zeigt, dass der Körper das bromwasserstoffsaure Salz der Benzenylamidoximisobuttersäure ist:

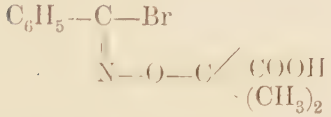
Analyse.

0,1142 g. Substanz gaben bei 21° C. und 727 mm. Druck 9,8 cm.³ Stickstoff.

Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{15}N_2O_3Br$
N. 9,28 %	9,24 %

Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich, ebenso in Alkohol, jedoch unlöslich in Aether.

Benzenylbromoximisobuttersäure.



Dieselbe wird aus der bromwasserstoffsauren Benzenylamidoximisobuttersäure auf analogem Wege erhalten wie die früher erwähnte Benzenylchloroximisobuttersäure. Es wird die stark verdünnte bromwasserstoffsaure Lösung der bromwasserstoffsauren Amidosäure mittelst Natriumnitrit unter denselben Bedingungen diazotiert, die bei der Darstellung des Chlorkörpers angegeben wurden. Es scheidet sich bei Anwendung von ganz reinem Ausgangsmaterial ein fester, weisser Körper ab, welcher nach dem Lösen in Eisessig und Ausfällen dieser Lösung mit Wasser weisse, leichte Blättchen vom Schmelzpunkt 80° darstellt.

Folgende Analyse zeigt, dass die Verbindung Benzenylbromoximisobuttersäure ist:

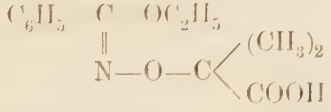
Analyse.

0,0898 g. Substanz gaben 0,0595 g. Bromsilber.

Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}NO_3Br$
Br. 28,19 %	27,97 %

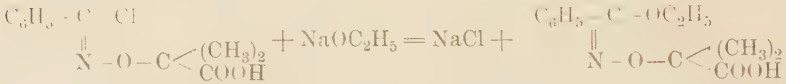
Benzenylbromoximisobuttersäure ist in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht löslich, dagegen unlöslich in Wasser.

Aethylbenzhydroximisobuttersäure.



Diese Verbindung wird dargestellt, indem eine Lösung von 1 Molekül ganz reiner Benzenylchloroximisobuttersäure oder Benzenylbromoximisobuttersäure in absolutem Alkohol mit einer absolut alkoholischen Lösung von 2

Molekülen Natriumalkoholat 5 Stunden anf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt wird. Der Umsatz erfolgt nach folgender Gleichung:



Schon in der Kälte tritt die Reaction ein, angezeigt durch Kochsalzabscheidung; beim Erhitzen nimmt die letztere stark zu. Nach Beendigung des Umsatzes wird der Alkohol abgedampft und der halb feste, halb ölige Rückstand in kaltem Wasser aufgenommen, worin er sich vollständig löst. Die alkalische wässerige Lösung wird tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Dabei entsteht starke Trübung und Ausscheidung eines Oels, welches in Aether aufgenommen wird. Nach scharfem Trocknen desselben lässt man ihn verdunsten und erhält als Rückstand ein hellgelb gefärbtes Oel, welches auch nach wochenlangem Stehen und öfterem Reinigen mittelst Aether nicht vollkommen fest wird, sondern nur einige kleine, nadelförmige Krystalle ausscheidet. Aus diesem Grunde kann nur mit dem Oel eine Analyse ausgeführt werden und dieselbe ergiebt, dass das Oel die gesuchte Aethylbenzhydroximisobuttersäure ist:

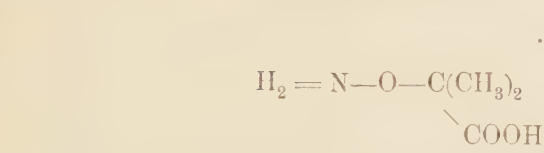
Analyse.

0,0883 g. Substanz gaben 0,2002 g. Kohlensäure und 0,0547 g. Wasser.

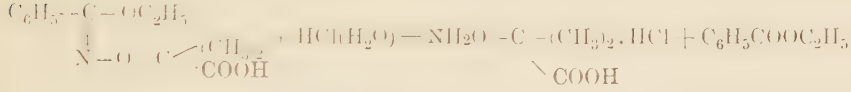
Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{17}NO_4$
C. 61,84 %	62,15 %
H. 6,88 %	6,77 %

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Salzsaure Hydroxylaminisobuttersäure.



Durch Erhitzen der Hydroximsäure mit halb verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade, Eindampfen bis zur Trockne und mehrmaliges Wiederholen dieser Manipulation wird die Hydroximsäure in Benzoeäther und salzsaure Hydroxylaminisobuttersäure gespalten:



Der schon durch den Geruch wahrnehmbare Benzoeäther und die gleichzeitig entstandene Benzoesäure werden durch mehrmaliges Ausäthern entfernt und die salzsaure Lösung nach Concentration durch Eindampfen im Vacuum verdunsten gelassen. Nach einiger Zeit scheiden sich weisse Krystalldrusen ab, welche beim Umkrystallisieren aus Wasser scharfkantige, schöne Prismen vom Schmelzpunkt 160—162° bilden. Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung in farblosen Nadeln. Eine Analyse des Körpers gab folgendes Resultat:

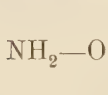
Analyse.

0,0758 g. Substanz gaben 0,0855 g. Kohlensäure und 0,0440 g. Wasser.

Gefunden	Berechnet für $C_4H_{10}NO_3Cl$
C. 30,7 %	30,80 %
H. 6,5 %	6,43 %

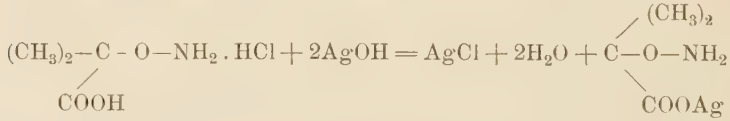
Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

α-Hydroxylaminisobuttersäure.



Zur Darstellung dieses Körpers aus dem salzsauren Salz können zwei Methoden angewandt werden. Da sich die Hydroxylaminisobuttersäure sowohl als Base als auch als Säure verhält, so kann man, sich auf erstere Eigenschaft stützend, die freie Säure durch Behandlung des salzsauren Salzes mit der zur Bindung der Salzsäure nötigen Menge Alkali darstellen. Diese Methode hat jedoch den voraussichtlichen Nachteil, dass die entstehende, in Wasser wahrscheinlich sehr leicht lösliche Hydroxylaminisobuttersäure nicht von dem sich zugleich bildenden Alkalichlorid getrennt werden kann. Man wählt deshalb den Weg, welcher sich auf die Eigenschaft der Hydroxylaminsäure, auch als Säure zu wirken, stützt.

Eine Lösung von 1 Molekül salzsaurer Hydroxylaminisobuttersäure wird mit etwas mehr als 2 Molekülen frisch gefälltem Silberoxyd (AgOH) geschüttelt, wobei sofort Abscheidung von Chlorsilber eintritt. Die sich dabei vollziehende Reaction ist folgende:



Das überschüssige Silberhydroxyd und das gebildete Chlorsilber wird nun abfiltriert, der Niederschlag mit heissem Wasser sehr gut ausgewaschen, um das in kaltem Wasser wahrscheinlich schwer lösliche Silbersalz in Lösung zu bringen, und in das Filtrat, welches das Silbersalz der Hydroxylaminisobuttersäure enthält, blasenweise Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis eine abfiltrierte Probe mit Schwefelammonium keine Schwarzfärbung mehr giebt. Der entstandene Niederschlag von Schwefelsilber wird abfiltriert, mit heissem Wasser gut ausgewaschen und das Filtrat zur Gewinnung der darin enthaltenen freien

Hydroxylaminisobuttersäure auf dem Wasserbade langsam eingedampft. Dabei bleibt ein fester, weisser Körper zurück, der in wenig warmem Wasser gelöst wird und beim Verdunsten desselben im Vacuum sich in weissen Krystalldrusen abscheidet. Der Körper schmilzt bei 137⁰ unter Zersetzung. Die Analyse dieser Verbindung zeigt, dass in der That freie Hydroxylaminisobuttersäure vorliegt:

Analyse.

0,0717 g. Substanz gaben 0,1059 g. Kohlensäure und 0,0488 g. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_9NO_3$
C.	40,2 %	40,3 %
H.	7,57 %	7,56 %

Die Hydroxylaminisobuttersäure ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol leicht löslich, dagegen unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin.

Interessant ist zu bemerken, dass hier zum ersten Mal eine Hydroxylaminfettsäure in fester, schön krystallisierender Form erhalten werden konnte. Die Hydroxylaminessigsäure und *α*-Hydroxylaminpropionsäure wurden bekanntlich nur in halbfestem Zustande erhalten.

Zur Characterisierung der Hydroxylaminisobuttersäure wurden ihr salpetersaures und schwefelsaures Salz dargestellt.

Salpetersaure Hydroxylaminisobuttersäure.

$$NH_2-O-C-(CH_3)_2 \,.\, HNO_3 \,.$$
$$\diagdown COOH$$

Dieselbe wird durch doppelten Umsatz der salzsauren Hydroxylaminisobuttersäure mit Silbernitrat erhalten, wobei von letzterem ein Ueberschuss anzuwenden ist. Das entstandene Chlorsilber wird abfiltriert, das überschüssige Silber durch vorsichtiges Einleiten von Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat vom entstehenden Silber-

sulfid auf dem Wasserbade eingedampft. Aus der wässrigen Lösung scheiden sich nach einiger Zeit im Vacuum Krystalle der salpetersauren Hydroxylaminisobuttersäure in schönen, weissen Nadeln ab. Sie schmelzen bei 140° unter Zersetzung, sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, dagegen unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin.

Schwefelsaure Hydroxylaminisobuttersäure.

$$(NH_2—O—C\begin{matrix}(CH_3)_2\\COOH\end{matrix})_2\ H_2SO_4$$

Ein Versuch, dieses Salz durch Spaltung der Hydroximsäure mit verdünnter Schwefelsäure zu erhalten, schlug fehl. Obwohl die Spaltung gelingt, wie der dabei auftretende Geruch nach Benzoeäther beweist, ist es jedoch nicht möglich, das Salz zu isolieren, da es aus der concentrierten schwefelsauren Lösung nicht herauskrystallisiert. Deshalb wird es auf ähnliche Weise dargestellt wie das salpetersaure Salz, nämlich durch doppelten Umsatz der salzsauren Hydroxylaminisobuttersäure mit Silbersulfat. Es wird ein Ueberschuss des letzteren verwandt und in das Filtrat vom entstandenen Silberchlorid zur Entfernung des überschüssigen Silbers Schwefelwasserstoff eingeleitet. Alsdann wird das entstandene Silbersulfid abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Dabei bleibt die schwefelsaure Hydroxylaminisobuttersäure als weisser Körper zurück, der in Wasser gelöst daraus in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 185—188° erhalten werden kann. Das Salz ist in Wasser weniger leicht löslich als das salpetersaure Salz und unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Schlussbemerkungen.

Beim Vergleich mit den früheren bei Darstellung von Hydroxylaminfettsäuren durchgeführten Untersuchungen lässt sich folgendes bemerken:

Als auffällig ist bei diesen Arbeiten die Tendenz zur Bildung von Esoanhydrid zu bezeichnen. Während noch in der Essigsäurereihe dasselbe ganz untergeordnet vorkommt, erscheint es in der Propionsäurereihe schon in erheblich bedeutenderen Mengen und bildet in der Isobuttersäurereihe die Hauptmenge des Reactionsproductes. Im Anschluss daran zeigen auch die entsprechenden Amidosäuren mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt grössere Neigung zur Rückbildung von Esoanhydrid.

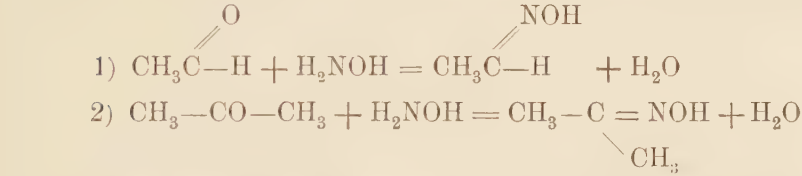
Während es A. Werner gelang, stereoisomere Modificationen der Benzylchloroximessigsäure zu erhalten, konnten weder Sonnenfeld noch ich in den von uns untersuchten Reihen stereoisomere Formen der Chlorkörper fassen. — Was die Endprodukte, also die freien Hydroxylaminfettsäuren, anbetrifft, so sind dieselben sowohl in der Essigsäurereihe als auch in der Propionsäurereihe nur in halb festem Zustand bekannt, während erst die Hydroxylaminisobuttersäure einen festen, gut krystallisirenden Körper vorstellt.

Ueber

Bromimidokohlensäureaether.

Im Jahre 1882 entdeckten V. Meyer und Janny[1]) die in der Folgezeit so wichtig gewordene Klasse der Oxime.

Sie erhielten diese Verbindungen durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Aldehyde und Ketone. Der Bildungsvorgang derselben wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:



Die Oxime boten zunächst nur dadurch ein spezielles Interesse, weil sie sich in einer grossen Anzahl von Fällen zur Characterisierung der Aldehyde und Ketone verwerten liessen, da die Oxime meist sehr schön krystallisierende Verbindungen mit scharfem Schmelzpunkt darstellen, während die Aldehyde und Ketone, von denen sie sich ableiten, oft nur in flüssigem Zustand bekannt sind.

Während 7 Jahren bot das Studium der Oxime in anderer Hinsicht kein Interesse, bis in den Jahren 1888 und 1889, bedingt durch Untersuchungen von Victor Meyer und Auwers[2]) einerseits, von Beckmann[3]) andererseits, sich die Sachlage vollständig veränderte.

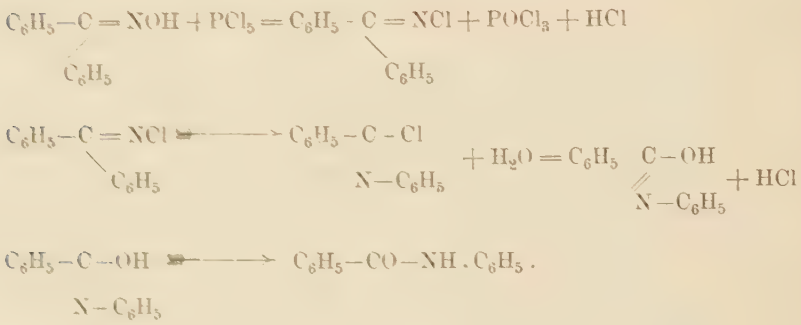
Zunächst ergaben die Beckmann'schen Arbeiten das wichtige Resultat, dass die Oxime unter der Einwirkung

[1]) Berichte XV_1 1324; XV_2 2778.

[2]) Berichte XXI_1 784; XXII_1 537.

[3]) Berichte XX. 2766; XXII. 429; 514; XXIII. 1531; 1588.

der verschiedensten Agentien (Phosphorpentachlorid, Schwefelsäure, BECKMANN'sches Gemisch[1]) eigentümliche Umlagerungen erleiden, die in der Folgezeit als BECKMANN'sche Umlagerung bezeichnet wurden. Als typisches Beispiel mag die Umlagerung des Benzophenonoxims veranschaulicht werden:

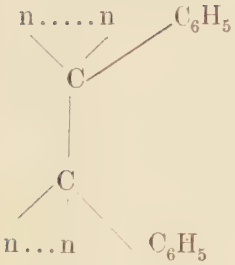


In wesentlich anderer Richtung bewegten sich die Untersuchungen von VICTOR MEYER und AUWERS. GOLDSCHMIDT[2]) hatte im Jahre 1883 das Auftreten zweier isomerer Formen von Benzildioxim wahrgenommen und V. MEYER und AUWERS fanden, als sie nach 3 Jahren die Untersuchung dieser Körper wieder aufnahmen, merkwürdiger Weise noch ein drittes Dioxim des Benzils.[3])

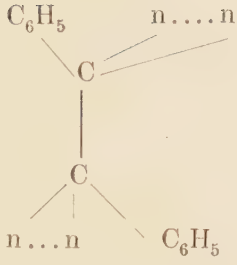
Alle drei Dioxime erwiesen sich durch eingehende Untersuchungen als structuridentisch: diese auffälligen Isomerien konnten deshalb nur durch räumliche Lagerungsverhältnisse bedingt sein. V. MEYER und AUWERS stellten zur Erklärung der neuen Isomerien eine Hypothese auf, nach welcher dieselben durch die Verschiedenheit der gegenseitigen Stellung der Gruppen „NOH" und „C_6H_5" erklärt werden sollten.

[1]) Berichte XX_2 2581.
[2]) Berichte XVI_2 2176.
[3]) Berichte XXII_1 705.

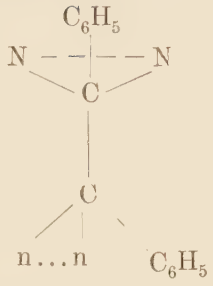
I



II



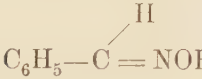
III



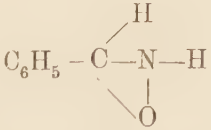
(Dabei bedeutet n...n die zweiwertige NOH-Gruppe.)

Diese Hypothese stimmt jedoch nicht mehr mit dem VAN'T HOFF'schen Satz „von der freien Rotation einfach gebundener Kohlenstoffatome um die Verbindungsachse" überein.

Gleichzeitig mit der Entdeckung der drei Dioxime durch V. MEYER machte nun aber auch BECKMANN bei seinen weiteren Untersuchungen über Aldoxime die eigentümliche Entdeckung, dass auch das Benzaldoxim in zwei isomeren Formen auftritt. BECKMANN glaubte zunächst, die Isomeren durch folgende verschiedene Structurformeln darstellen zu können:



und



Der erste, welcher die Unhaltbarkeit dieser Annahme nachwies, war GOLDSCHMIDT, der in den Phenylcyanatderivaten der beiden Oxime zwei Verbindungen auffand, die unmöglich structurverschieden sein konnten.

Auf diese neuen Isomeriefälle liess sich die von V. MEYER für die Benzildioxime verteidigte Erklärungsweise nicht anwenden; man musste somit vollständig

analoge Isomerieerscheinungen in verschiedenen Ursachen suchen. Die Frage, ob es nicht möglich wäre, die verschiedenen Isomerien durch ein und dasselbe Prinzip zu erklären, war somit berechtigt.

Diese Frage erörterten nun Hantsch und Werner; in der Uebertragung der von Van't Hoff und Wislicenus hinsichtlich des Kohlenstoffatoms aufgestellten Hypothese auf den Stickstoff fanden sie eine plausible Lösung derselben. Sie gingen dabei von der Voraussetzung aus, dass die drei Valenzen des dreiwertigen Stickstoffatoms nicht unter allen Umständen mit dem Stickstoffatom in einer Ebene liegen müssten, wie dies aus der Betrachtung der Nitrile und ringförmigen Stickstoffverbindungen (Pyridin) deutlich hervorgeht.

Da sich nun durch die räumliche Anordnung der Atome bei den Kohlenstoffverbindungen Isomerieerscheinungen zeigten, welche durch folgende Formeln ihren Ausdruck finden:

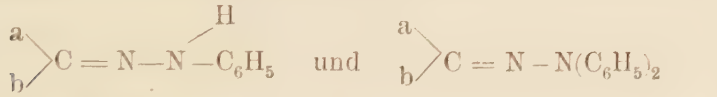
so war es nicht ausgeschlossen, dass bei Befolgung derselben räumlichen Atomanordnung in Bezug auf den Stickstoff auch Isomerien gezeitigt werden würden, welche durch folgende Schematas ausgedrückt werden könnten:

Hierbei hat man sich vorzustellen, dass die mit der Gruppe „c“ verbundene Valenz des Stickstoffs aus der Ebene der beiden anderen Valenzen durch die Anziehung von „a“ oder von „b“ abgelenkt werde.

Diese Annahme hat sich denn auch in der Folgezeit als äusserst fruchtbar erwiesen und es ist gelungen, mit

ihrer Hilfe alle bisher bekannten Isomeriefälle in befriedigender Weise zu erklären.

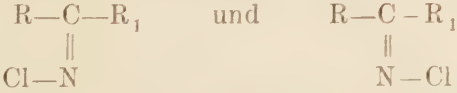
Zu den zur Zeit der Aufstellung dieser Hypothese bekannten isomeren Benzildioximen und Aldoximen kamen im Laufe der weiteren Untersuchungen noch die isomeren Ketoxime und Hydrazone hinzu:



Diese zahlreichen neu aufgefundenen Isomeriefälle konnte die Hypothese von V. Meyer und Auwers nicht mehr erklären und die beiden Forscher verliessen dieselbe denn auch endgiltig.

Indem sie die Hypothese von Hantsch und Werner annahmen, modificierten sie dieselbe jedoch dahin, dass sie die isomeren Oxime durch die Formeln

ausdrückten. Trotz der grossen Unwahrscheinlichkeit dieser Formeln und trotzdem das ganze Verhalten der isomeren Verbindungen gegen eine solche Interpretation spricht, ist es bis jetzt noch nicht gelungen, einen endgiltigen Beweis gegen diese Annahme zu erbringen. Die Frage wird erst dann einwurfsfrei erledigt sein, wenn es gelingt, stereoisomere Verbindungen aufzufinden, in denen das an das Stickstoffatom gebundene Radical eingliedrig ist, z. B. Halogen.



Auf solche isomere Verbindungen würden sich die Anschauungen von V. Meyer und Auwers nicht mehr übertragen lassen.

Eine Körperklasse, deren Untersuchung unter Umständen einen Entscheid in diesem Sinne ermöglichen würde, sind die Chlorimidokohlensäureaether von SANDMEYER. Verbindungen, die folgende Constitution haben:

$$RO—C(=N—Cl)—OR$$

Sie entstehen durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemisch von Alkohol und alkalischer Cyankaliösung.

Da man erwarten konnte, dass analoge Brom-Verbindungen vielleicht stabiler als die Chlorkörper sein würden, strebte ich zunächst die Darstellung dieser Verbindungen an.

Wie im Nachfolgenden gezeigt wird, können diese Verbindungen nach einem, der SANDMEYER'schen Darstellungsmethode der Chlorimidokohlensäureaether nachgebildeten Verfahren leicht erhalten werden.

Dass die Versuche nicht weiter als bis zur Darstellung der einfachsten Repräsentanten dieser Körperklasse geführt werden konnten, liegt

1) an der grossen Unbeständigkeit der Verbindungen (nach einigen Minuten zersetzen sich auch die reinen Verbindungen unter Bromabscheidung), was natürlich einer eingehenden Untersuchung auf Stereoisomerie hindernd im Wege steht, und

2) daran, dass die höchsten Glieder schwer oder gar nicht mehr fest zu erhalten sind.

Ich begnüge mich desshalb mit der Beschreibung der Darstellung und der Eigenschaften der von mir erhaltenen neuen Verbindungen.

Experimenteller Teil.

Bromimidokohlensäureaethylaether.

$$\begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix}\!\!\diagup\!\!C = N - Br$$

Bromimidokohlensäureaether scheinen bis heute überhaupt nicht erhalten worden zu sein. — SELIWANOW[1]) will zwar durch Einwirkung einer wässrigen Lösung von Bromacetamid auf Imidokohlensäureaether eine krystallisierende Verbindung erhalten haben, welche er als Bromimidokohlensäureaether ansprieht, jedoch fehlt jede genauere Angabe darüber. Ich stellte den Bromimidokohlensäureaethylaether folgendermassen dar:

In eine mit 2 Teilen Aethylalkohol (ca. 200 g.) vermischte Lösung von 2 Teilen Aetznatron (80 g.) und 4 Teilen 96—98 procentigem Cyankali (cr. 80 g.) in 600 g. Wasser wird Brom nicht zu langsam (2 Tropfen p. Sec.) unter guter Kühlung hinzutropfen gelassen. Wenn nach kurzer Zeit die Absorption des Broms durch die alkalische Flüssigkeit zu starke bedeutend abgenommen hat, beginnt sich eine feste, gelblich gefarbte Masse an der Oberflache der Flüssigkeit abzuscheiden, deren Menge beim weiteren langsamen Zutropfen von Brom stetig zunimmt und zuletzt als Krystallbrei die ganze Flüssigkeit bedeckt.

[1]) Berichte XXVI$_1$ 423.

Mit dem langsamen Bromzufluss wird so lange unter stetigem Schütteln (wodurch die Reaction besser vor sich geht) fortgefahren, bis die Flüssigkeit gerade noch alkalische Reaction zeigt. Die Menge der ausgeschiedenen Substanz nimmt noch zu, wenn die Flüssigkeit nach Beendigung der Reaction kurze Zeit in der Kältemischung stehen gelassen wird. Nun wird der durch Brom verunreinigte und deshalb schwach gelb gefärbte Krystallbrei schnell und scharf abgesaugt, zur Entfernung des verunreinigenden Broms mit ganz verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen und die noch gelb gefärbte Krystallmasse nach gutem Trocknen auf Thonplatten aus Aether umkrystallisiert. Aus der aetherischen Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit glänzend weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 39° ab, die sich jedoch an der Luft nach einiger Zeit (cr. 12 Stunden) unter Zersetzung gelb färben Eine von diesem Körper vorgenommene Analyse zeigt, dass die erhaltene Substanz der vermutete Bromimidokohlensäureaether ist:

Analyse.

0,1761 g. Substanz gaben 0,1971 g. Kohlensäure und 0,0827 g. Wasser.

Gefunden	Ber. für $C_5H_{10}O_2NBr$
C. 30,47 %	30,61 %
H. 5,22 %	5,10 %

Es hat sich also eine Reaction vollzogen, die ganz analog der ist, welche bei der Darstellung des Chlorimidokohlensäurerestes vor sich geht. Durch Einwirkung von Brom auf Kalilauge bildet sich unterbromigsaures Kalium, welches durch Umsetzen mit Aethylalkohol Aethylhypochlorid giebt. Dieses wirkt auf Cyankalium und der gebildete Cyansäureaethylester reagiert seinerseits mit Alkohol unter Bildung von Imidokohlensäureaethylaether, der durch Umsatz mit einem zweiten Molekül unterbromigsaurem Kalium Bromimidokohlensäure-

aethylaether liefert. Die Gleichungen, welche diesen Bildungsvorgang erläutern, sind folgende:

$$KOH + Br = KBrO + H$$
$$KBrO + C_2H_5OH = C_2H_5OBr + KOH$$
$$C_2H_5OBr + KCN = C_2H_5OCN + KBr$$
$$C_2H_5OCN + C_2H_5OH = \begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix}\!\!>\!C = NH$$

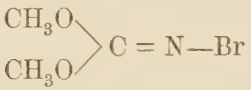
$$\begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix}\!\!>\!C = N{-}H + C_2H_5OBr = C_2H_5OH + \begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix}\!\!>\!C = N{-}Br$$

Bromimidokohlensäureaethylaether besitzt in reinem Zustande einen scharfen Geruch, der in unreinem Zustande des Körpers durchdringend ist. Die Verbindung ist in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin leicht löslich, in Wasser jedoch unlöslich.

Die leichte Zersetzbarkeit des Körpers scheint durch Alkohol befördert zu werden, denn schon durch Lösen in kaltem Alkohol tritt die Zersetzung nach kurzer Zeit ein.

Die Ausbeute an Bromimidokohlensäureaethylaether ist eine gute.

Bromimidokohlensäuremethylaether.



Da es von Interesse war, auch die Eigenschaften des Anfangsgliedes dieser Reihe kennen zu lernen, so wurde der Bromimidokohlensäuremethylaether auf dieselbe Weise wie der Aethylaether dargestellt mit dem einzigen Unterschied, dass hierbei anstatt 200 g. Aethylalkohol 150 g. Methylalkohol angewandt wurden. Die Reaction wird unter ganz denselben Bedingungen wie die oben beschriebenen ausgeführt und bei noch schwach alkalischer Reaction der Flüssigkeit unterbrochen.

Es scheidet sich auch hier ein schwach gelblich gefärbter Krystallbrei ab, welcher nach kurzem Verweilenlassen in der Flüssigkeit schnell abgesaugt, zur Entfernung des anhaftenden Broms mit ganz verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen und nach schnellem Trocknen auf der Thonplatte aus absolutem Aether umkrystallisiert wird.

Nach kurzer Zeit scheiden sich aus der ätherischen Lösung weisse, nadelförmige Krystalle aus, welche sich jedoch nach wenigen Minuten schon im Lösungsmittel unter Gelbfärbung zersetzen, so dass eine Analyse des Körpers auf Bromimidokohlensäuremethylaether berechnet, nur annähernd genaue Resultate ergiebt.

Analyse.

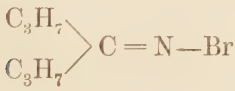
0,1610 g. Substanz gaben 0,1132 g. Kohlensäure und 0,0492 g. Wasser.

Gefunden	Berechnet für $C_3H_6O_2NBr$
C. 19,2 %	21,43 %
H. 3,4 %	3,57 %

Die Zersetzlichkeit dieses Körpers ist so gross, dass die soeben auskrystallisierte und sich noch im Lösungsmittel befindliche Substanz sich auch im Dunkeln und im Vacuum zersetzt. Sogar beim Wägen des Körpers findet fortwährender Gewichtsverlust durch entweichendes Brom statt.

Der Körper schmilzt bei 48° und ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin leicht löslich. Er besitzt einen äusserst intensiven, stechenden Geruch.

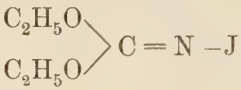
Bromimidokohlensäurebutylaether.



Derselbe wird auf ganz analoge Weise wie die vorher beschriebenen Aether dargestellt, nur werden 320 g. Butylalkohol zur Reaction angewandt und derselbe in einer genügenden Menge Wasser klar gelöst. Nachdem die Reaction einige Zeit vor sich gegangen ist, tritt Trübung der Flüssigkeit ein und bei weiterem Bromzusatz scheidet sich ein hellgelbes Oel an dem Boden des Gefässes ab. Nachdem die Reaction unterbrochen worden ist, wird das Oel von der wässrigen Schicht getrennt, in Aether aufgenommen und derselbe nach gutem Trocknen verdunsten gelassen. Das zurückbleibende Oel zeigt eine hellgelbe Farbe und erstarrt auch bei längerem Stehen im Vacuum nicht. Eine kleine Menge des Oeles, auf einem Schälchen einige Zeit der Luft ausgesetzt, erstarrt oberflächlich zu einer festen Kruste, welche wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct des Körpers ist. Von

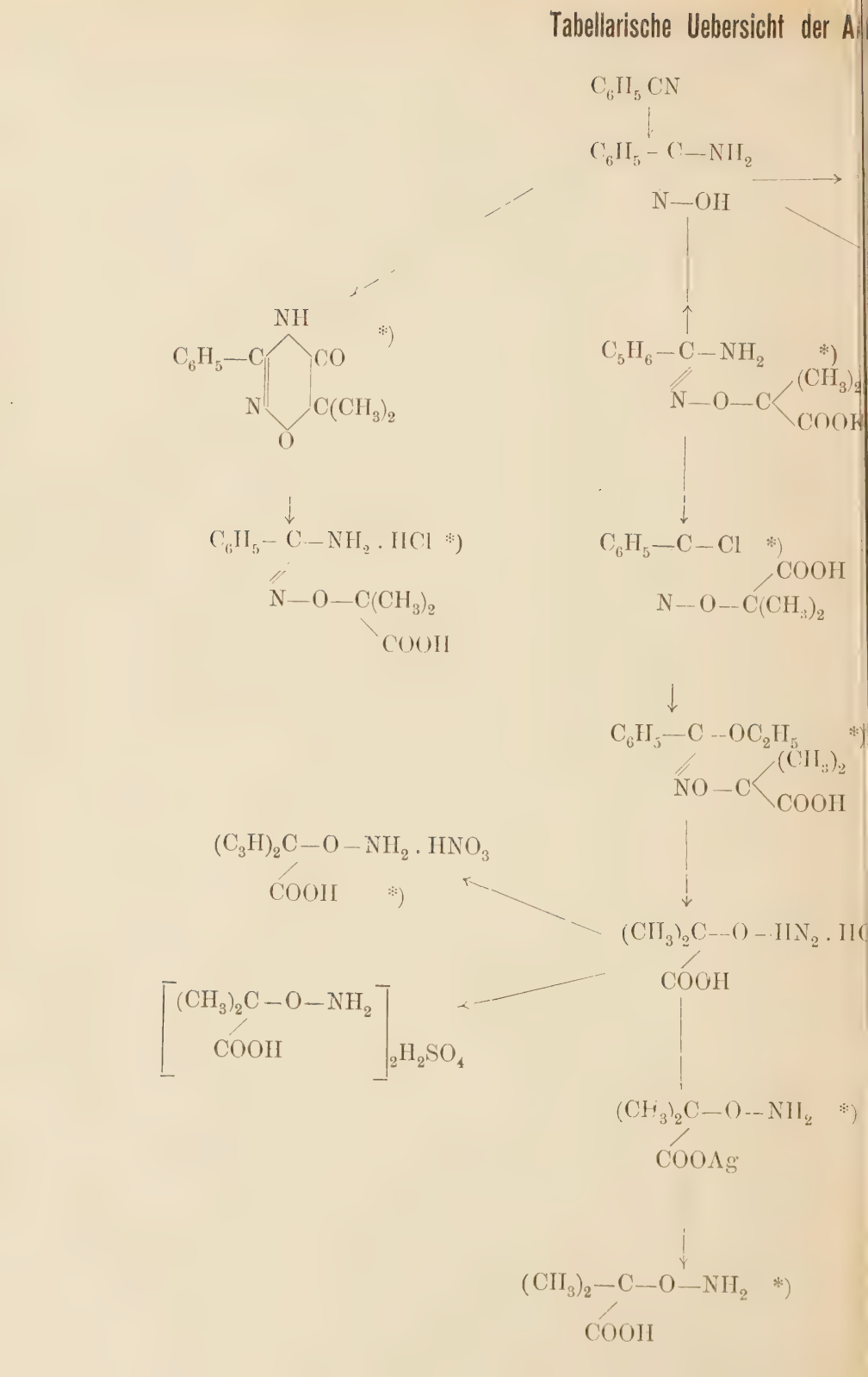
einer näheren Untersuchung dieses Productes ist bis dahin abgesehen worden und steht dieselbe noch aus.

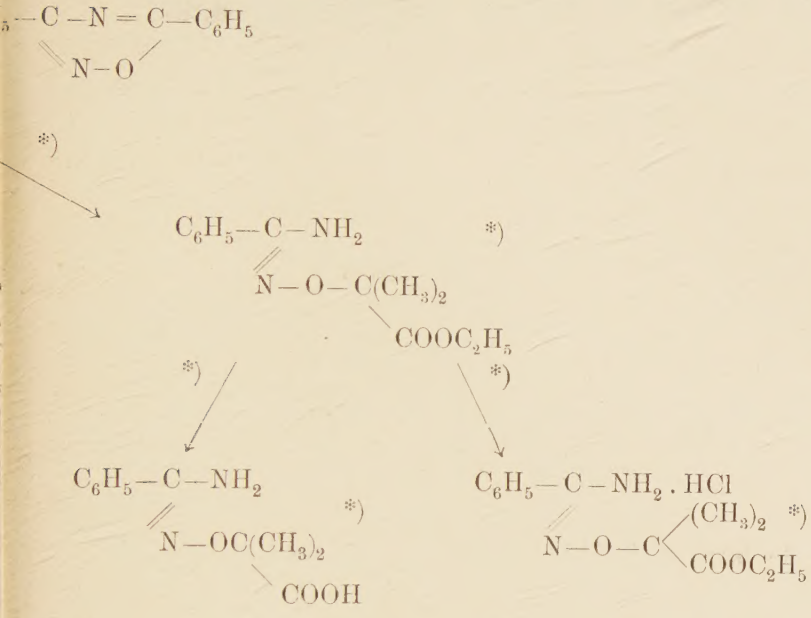
Jodimidokohlensäureaethylaether.



Um diesen Körper zu erhalten, trägt man fein zerriebenes Jod langsam unter stetem Umrühren in das schon öfters erwähnte Gemisch von Alkohol, Natronlauge, Cyankali und Wasser ein. Es ist jedoch nicht möglich, den gewünschten Körper zu fassen; derselbe scheint sich im Entstehungsmomente zu zersetzen, wenigstens deutet das bei der Reaction in grossen Mengen auftretende jodsaure Kali auf eine solche Zersetzung hin.

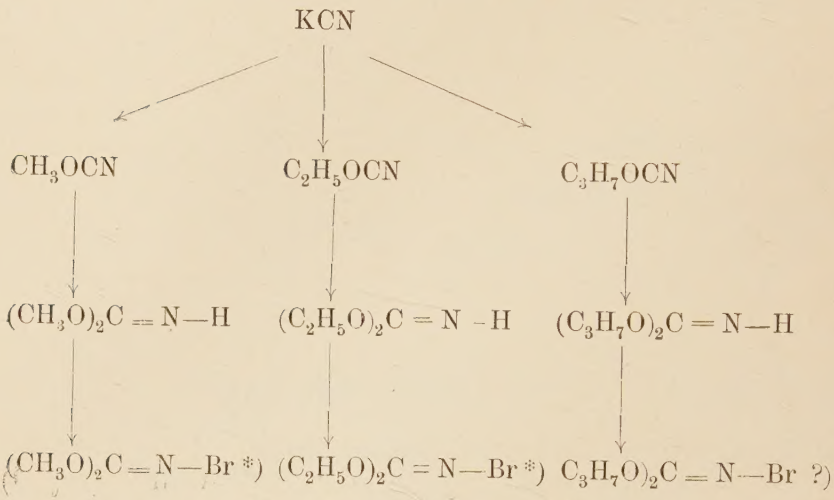
Aus diesem Grunde wurde von einer eingehenden Untersuchung dieses Körpers vorläufig abgesehen.


C_6H_5CN
$C_6H_5-C-NH_2$
N—OH
NH
C_6H_5-C
CO
N
$C(CH_3)_2$
O
*)
$C_5H_6-C-NH_2$
N—O—C
$(CH_3)_2$
COOK
*)
$C_6H_5-C-NH_2 . HCl$ *)
N—O—$C(CH_3)_2$
COOH
C_6H_5-C-Cl *)
COOH
N—O—$C(CH_3)_2$
$C_6H_5-C-OC_2H_5$
NO—C
$(CH_3)_2$
COOH
*)
$(C_3H)_2C-O-NH_2 . HNO_3$
COOH
*)
$(CH_3)_2C-O-HN_2 . HC$
COOH
$(CH_3)_2C-O-NH_2$
COOH
$]_2H_2SO_4$
$(CH_3)_2C-O-NH_2$ *)
COOAg
$(CH_3)_2-C-O-NH_2$ *)
COOH



NB. Neu dargestellte Substanzen und neue Reactionen sind mit *) bezeichnet.

Tabellarische Uebersicht der Arbeit über Bromimidokohlensäureaether.



NB. Neu dargestellte Substanzen sind mit einem *) bezeichnet.